

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 59/02, C08K 3/34 // (C08L 59/02, 59:02, 61:28)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46331
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01291		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1999 (27.02.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 10 659.9 12. März 1998 (12.03.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBERLE, Wolfgang [DE/DE]; Magdeburger Strasse 104, D-67071 Ludwigshafen (DE). RIEGER, Peter [DE/DE]; Krautheimer Strasse 80, D-68259 Mannheim (DE). PLACHETTA, Christoph [DE/DE]; Danziger Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: NUCLEATED POLYOXYMETHYLENE MOLDING MATERIALS			
(54) Bezeichnung: NUKLEIERTE POLYOXYMETHYLENFORMMASSEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to thermoplastic molding materials containing A) 20 to 99.9 wt.% of a polyoxymethylene homopolymerizate or copolmerizate; B) 0.0001 to 1.0 wt.% of a nucleating agent which is different from C); C) 0.001 to 5 wt.% of a melamine formaldehyde condensate; D) 0 to 70 wt.% of additional additives, whereby the sums of the weight percentages of the components A) to D) always total 100 %.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 20 bis 99,9 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats, B) 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, welches verschieden von C) ist, C) 0,001 bis 5 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates, D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis D) jeweils 100 % ergeben.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Nukleierte Polyoxymethylenformmassen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 20 bis 99,9 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats,

10

B) 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, welches verschieden von C) ist,

C) 0,001 bis 5 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates,

15

D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis D) jeweils 100 % ergeben.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern und den hierbei erhältlichen Formkörpern.

25 Aus der DE-A 25 40 207 ist es bekannt, Melamin-Formaldehyd-Kondensate in Kombination mit Antioxidantien zur Verbesserung der thermischen Stabilität und Nukleierung von POM-Formmassen einzusetzen.

30 Weiterhin ist aus den DE-A 12 47 645 und DE-A 19 40 132 bekannt, Talkum als Nukleierungsmittel in POM einzuarbeiten, um die Größe der POM-Sphärolithe zu steuern, wobei eine Verbesserung und Vereinheitlichung der Kristallstruktur der Formteile erreicht wird.

35

Die bekannten Formmassen weisen Nachteile hinsichtlich der Verarbeitungsgeschwindigkeit z.B. beim Spritzguß auf (geringe Kristallisationsneigung des Polyoxymethylens).

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Kristallisationsgeschwindigkeit von POM-Formmassen zu erhöhen, so daß diese sich besser und schneller bei den unterschiedlichen Verarbeitungsmethoden (z.B. im Spritzguß) verarbeiten lassen.

45

Diese Aufgabe wird durch die eingangs definierten Formmassen gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 5 Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 20 bis 99,9, vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere 50 bis 98 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisats.

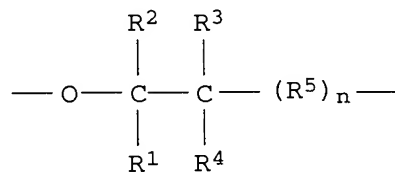
Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in
10 der Literatur beschrieben.

Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf.

- 15 Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Kom-
20 ponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

25

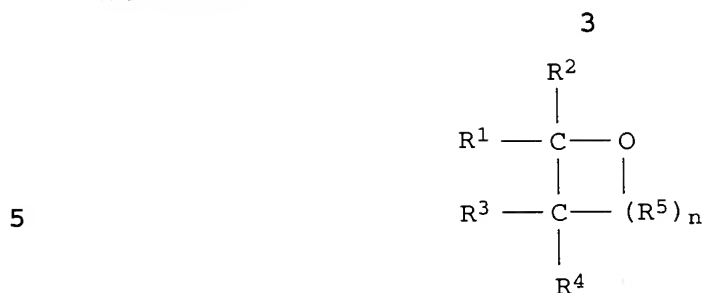


30

wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 -bis

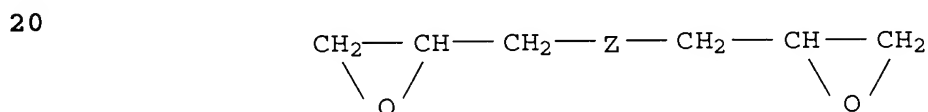
- 35 C_4 -Alkyl- oder C_1 -bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der

40 Formel

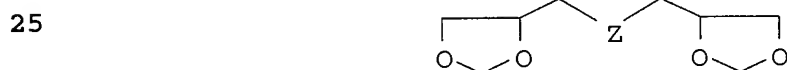


wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur
 10 beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylen-
 oxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan
 als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale
 wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

15 Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpoly-
 merisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem
 der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten
 Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



und/oder



wobei Z eine chemische Bindung, $-O-$, $-ORO-$ ($R = C_1$ -bis C_8 -Alkylen
 30 oder C_2 -bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidyl-
 ether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder
 Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidyl-
 35 verbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-At-
 omen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol,
 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol
 und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

40 Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und
 Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur
 beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Die bevorzugten Polyoxymethylencopolymere haben Schmelzpunkte von
 45 mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im
 Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen
5 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,8 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, welches verschieden von C) ist.

Als Nukleierungsmittel kommen alle bekannten Verbindungen in
10 Frage, beispielsweise Melamincyanurat, Borverbindungen wie Bournitrid, Kieselsäure, Pigmente wie z.B. Heliogenblau® (Kupferphthalocyaninpigment; eingetragenes Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft) oder verzweigte Polyoxymethylene, welche in diesen geringen Mengen eine nukleierende Wirkung zeigen.

15 Insbesondere wird als Nukleierungsmittel Talkum verwendet, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ oder $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen
20 oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.

25 Besonders bevorzugt wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengrößen zu 100 % < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse bestimmt und beträgt vorzugsweise:

30 < 20 µm	100 Gew.-%
< 10 µm	99 Gew.-%
< 5 µm	85 Gew.-%
< 3 µm	60 Gew.-%
< 2 µm	43 Gew.-%

35 Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Fa. Norwegian Talc Minerals) erhältlich.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen
40 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates. Vorzugsweise ist dieses ein Fällungskondensat in feinteiliger Form, welches vernetzt und wasserunlöslich ist. Das Molverhältnis Formaldehyd zu Melamin beträgt vorzugsweise 1,2:1 bis
45 10:1, insbesondere 1,2:1 bis 2:1. Aufbau und Verfahren zur

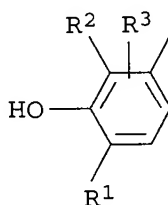
Herstellung derartiger Kondensate sind der DE-A 25 40 207 zu entnehmen.

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% und insbesondere 0 bis 40 Gew.-% weitere Zusatzstoffe enthalten.

Als sterisch gehinderte Phenole D1) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring
10 mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel

15



20

in Betracht, in der bedeuten:

R¹ und R² eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R¹ und R² gleich
25 oder verschieden sein können und R³ eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

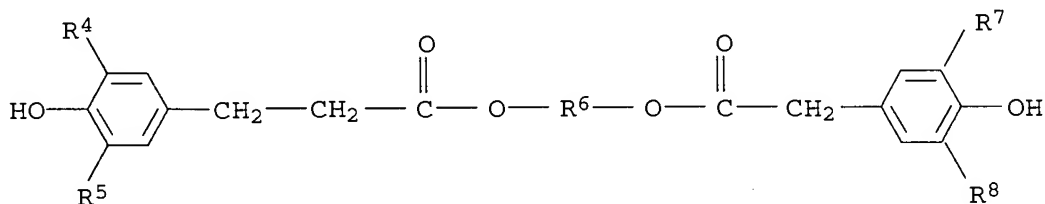
Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der
30 DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) beschrieben.

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

35

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

40

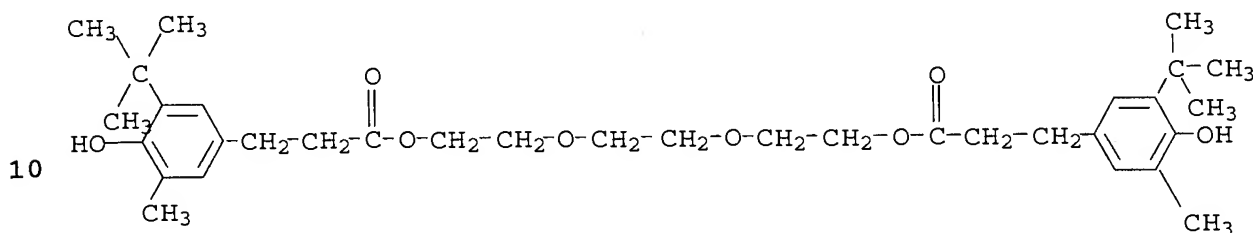


45 wobei R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkylgruppen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R⁶ einen zweiwertigen

aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

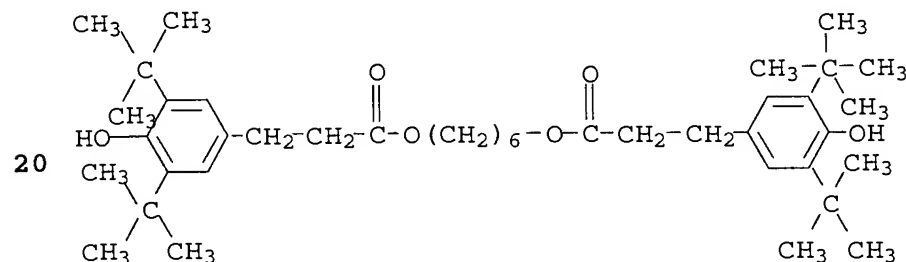
Bevorzugte Verbindungen, die dieser Formen entsprechen, sind

5



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)

15



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

25

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-
 30 bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Ditrityl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-
 35 phenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethyl-
 40 amin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphe-
 45 nyl), 1,6-Hexandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythritol-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das

vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy, das besonders gut geeignet ist.

Die Antioxidantien (D1), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, können in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis D) eingesetzt werden.

In machen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.

Die als Komponenten D2) verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc., 1988, beschreiben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt.

Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylenodekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methanododekansäurediamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z.B. oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethyldiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet.

Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethyldiamin, p,p'-Diaminodicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Ein Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultramid® 1 C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt.

Weitere geeignete Polyamide werden von der Firma Du Pont unter der Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Der Anteil des Polyamids in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1,99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

- 5 Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten Polyamide verbessert werden.
- 10 Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Firma Shell). Das Molekulargewicht der Polykondensate
- 15 kann in weiten Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

- Als verstärkend wirkende Füllstoffe (welche verschieden von B) und C) sind) in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu
- 20 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glascheidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm
- 25 eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 µm, insbesondere 0,1 bis 0,5 µm aufweisen.

- Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Calciumcarbonat
- 30 oder Glaskugeln oder Mischungen dieser Füllstoffe.

- Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymere (im folgenden auch als kautschukelastische Polymerisate oder Elastomere
- 35 bezeichnet) genannt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. Ethylen-Propylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

- 40 EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/100 C-Atome aufweisen können.

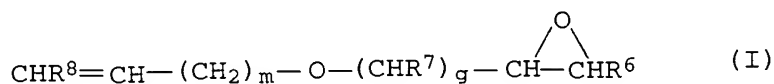
- Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien,
- 45

cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclocodiene wie 3-Methyl-
 5 tricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien-5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

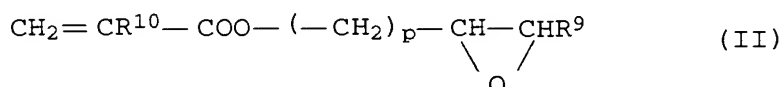
10

Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepropft sein, z.B. mit Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

15 Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen
 20 Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



25



30 wobei $\text{R}^6 - \text{R}^{10}$ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

Vorzugsweise bedeuten die Reste R^6 bis R^8 Wasserstoff, wobei m für
 35 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Allylglycidylether und Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidyl-
 40 acrylat und Glycidylmethacrylat.

Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

45

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

10

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat
und/oder

5 0 bis 40, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat,
und

1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat
und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

10

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind
die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere ein-
15 gesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an
sich bekannten Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch
statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter
20 Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein bekannt.

Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Her-
stellung z.B. bei Blackley in der Monographie "Emulsion Polymeri-
zation" beschrieben wird. Die verwendbaren Emulgatoren und Kata-
25 lystoren sind an sich bekannt.

Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber
solche mit einem Schalen Aufbau eingesetzt werden. Der schalenar-
tige Aufbau wird durch die Zugabereihenfolge der einzelnen
30 Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polymeren wird von
dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung
des Kautschukteils der Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butyl-
35 acrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende Methacrylate,
Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Mono-
meren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril,
Vinylethern und weiteren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methyl-
methacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat und Propylacrylat copo-
40 lymerisiert werden.

Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur
von unter 0°C) der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle
oder eine mittlere Schale (bei Elastomeren mit mehr als
45 zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen Elastomeren
können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

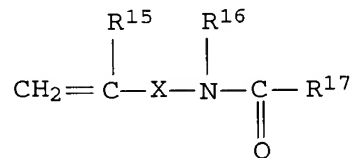
11

Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glasübergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril,

5 α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

10 In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitver-

15



20

eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

25

R^{15} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^{16} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

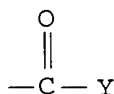
30

R^{17} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder $-\text{OR}_{18}$

R^{18} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die
35 gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder

40



45 Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

12

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethyl-
5 amino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat und Dihydrodicyclo-
10 pentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte pfropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder
15 mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive
20 Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so
25 reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

30 Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt
35 es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomere; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren
40 an der Komponente D) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf D).

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und
45 mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

	Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
5	Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren	Styrol, Acrylnitril, (Meth)acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus
 10 Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

15 Die beschriebenen Elastomere D) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

20 Als weitere geeignete Elastomere seien thermoplastische Polyurethane genannt, wie sie beispielsweise in der EP-A 115 846 beschrieben sind.

25 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Haftvermittler und Pigmente
 30 genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter
 35 Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhafter erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus und zeigen eine
 40 gute Kristallisationsgeschwindigkeit, so daß diese schneller zu Formkörpern z.B. im Spritzguß verarbeitet werden können. Daher eignen sich derartige Formteile insbesondere zur Anwendung als Formkörper wie Kettenglieder, Gleitrollen, Gleitschienen oder
 45 Zahnräder.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

5 Komponente A:

Polyoxymethylen copolymerisiert aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen MVR von 7,5 ml/10 min (190°C, 2,16 kg, nach ISO 1133/B)

Komponente B)

15 Talkum (Mikro-Talc I.T. Extra)

	Teilchengröße	%
20	< 20 µm	100
	< 10 µm	99
	< 5 µm	85
	< 3 µm	60
	< 2 µm	43

bestimmt mittels Sedimentationsanalyse.

25

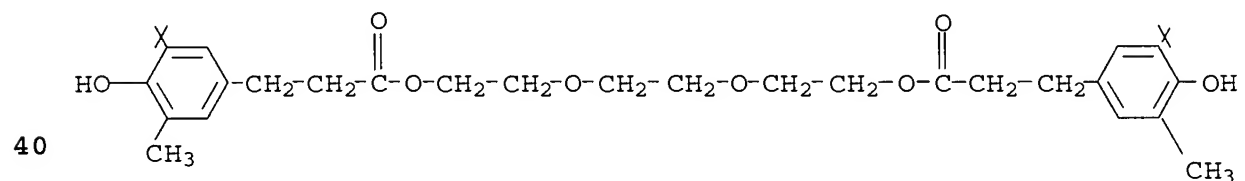
Komponente C)

Melamin-Formaldehyd-Kondensat (MFK) gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

30

Komponente D1)

Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy:



Komponente D2)

Polyamid-Oligomeres mit einem Molekulargewicht von etwa 3000, hergestellt aus Caprolactam, Hexamethylendiamin, Adipinsäure und
 5 Propionsäure (als Molekulargewichtsregler) in Anlehnung an die Beispiele 5-4 der US-A 3 960 984 ("PA-dicapped").

Zur Herstellung der Formmassen wurde die Komponente A) mit den in der Tabelle angegebenen Mengen der Komponenten B) bis D) einem
 10 Trockenmischer bei einer Temperatur von 23°C gemischt. Die so erhaltene Mischung wurde in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungsvorrichtung (ZSK 28 der Firma Werner & Pfleiderer) eingebracht, bei 190 bis 230°C homogenisiert, entgast und das
 15 homogenisierte Gemisch durch eine Düse als Strang ausgepreßt und granuliert.

Messung der isothermen Kristallisationszeit:

Das Kristallisationsverhalten der Materialien wurde mittels DSC
 20 (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Dabei wurden ca. 5 mg des Granulates mit 20 K/min auf 180°C aufgeheizt, wobei die Probe schmolz. Danach wurde auf 148°C abgekühlt und die Zeit bis zum Kristallisationsmaximum bei dieser Temperatur gemessen.

25 Die Ergebnisse der Messungen und die Zusammensetzung der Formmassen sind der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

30	Zusammensetzung [Gew.-%]					Isotherme Kristallisationszeit [min]
	1*	2	3	4	5	
	99,41 A	0,2 B	-	0,35 D1	0,04 D2	0,42
	99,41 A	-	0,2 C	0,35 D1	0,04 D2	0,8
35	99,21 A	0,2 B	0,2 C	0,35 D1	0,04 D2	0,25

* zum Vergleich

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A) 20 bis 99,9 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisats,
 - B) 0,0001 bis 1,0 Gew.-% eines Nukleierungsmittels, welches verschieden von C) ist,
 - C) 0,001 bis 5 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensates,
 - D) 0 bis 70 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis D) jeweils 100 % ergeben.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B) Talkum ist.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) eine Teilchengröße zu 100 % von < 20 µm aufweist.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente C) aus einem feinteiligen, vernetzten, wasserunlöslichen Fällungspolykondensat aus Formaldehyd und Melamin im Molverhältnis 1,2 : 1 bis 10:1 aufgebaut ist.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Zusatzstoff D) 0,005 bis 2 Gew.-% eines sterisch gehinderten Phenols oder 0,001 bis 1 Gew.-% eines Polyamids oder deren Mischungen.
6. Thermoplastischen Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen als Komponente D) ein sterisch gehindert Phenol mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe eingesetzt wird.
7. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
8. Formkörper erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No
PCT/EP 99/01291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L59/02 C08K3/34 //(C08L59/02,59:02,61:28)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 20 37 823 A (HOECHST AG) 3 February 1972 see page 7, line 16 - line 21 see table 2 see claim 1	1-8
Y	DE 23 48 808 A (HOECHST AG) 10 April 1975 see page 10, line 20 - line 23 see claim 1	1-8
A	DE 25 40 207 B (DEGUSSA) 18 November 1976 cited in the application see column 7, line 44 see column 1, line 67 - column 2, line 4 see claim 1	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 1999

Date of mailing of the international search report

05/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01291

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2037823	A	03-02-1972	NONE	
DE 2348808	A	10-04-1975	BE 820533 A CA 1046687 A FR 2245721 A GB 1461867 A JP 50061447 A JP 58025695 B NL 7412530 A US 3940365 A	01-04-1975 16-01-1979 25-04-1975 19-01-1977 27-05-1975 28-05-1983 02-04-1975 24-02-1976
DE 2540207	B	18-11-1976	AT 349760 B AT 669376 A AU 496976 B AU 1727776 A BE 845965 A BR 7605547 A CA 1078537 A CH 602851 A CS 197279 B DD 126528 A DK 401276 A, B, FR 2323739 A GB 1513518 A HK 13679 A JP 1058972 C JP 52033943 A JP 55050502 B NL 7606453 A, B, SE 430698 B SE 7609981 A US 4139575 A US 4230606 A ZA 7605455 A	25-04-1979 15-09-1978 16-11-1978 09-03-1978 08-03-1977 09-08-1977 27-05-1980 15-08-1978 30-04-1980 20-07-1977 11-03-1977 08-04-1977 07-06-1978 23-03-1979 25-08-1981 15-03-1977 18-12-1980 14-03-1977 05-12-1983 11-03-1977 13-02-1979 28-10-1980 31-08-1977

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01291

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L59/02 C08K3/34 ///((C08L59/02,59:02,61:28)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 20 37 823 A (HOECHST AG) 3. Februar 1972 siehe Seite 7, Zeile 16 - Zeile 21 siehe Tabelle 2 siehe Anspruch 1 ---	1-8
Y	DE 23 48 808 A (HOECHST AG) 10. April 1975 siehe Seite 10, Zeile 20 - Zeile 23 siehe Anspruch 1 ---	1-8
A	DE 25 40 207 B (DEGUSSA) 18. November 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 7, Zeile 44 siehe Spalte 1, Zeile 67 - Spalte 2, Zeile 4 siehe Anspruch 1 -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01291

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2037823 A	03-02-1972	KEINE	
DE 2348808 A	10-04-1975	BE 820533 A	01-04-1975
		CA 1046687 A	16-01-1979
		FR 2245721 A	25-04-1975
		GB 1461867 A	19-01-1977
		JP 50061447 A	27-05-1975
		JP 58025695 B	28-05-1983
		NL 7412530 A	02-04-1975
		US 3940365 A	24-02-1976
DE 2540207 B	18-11-1976	AT 349760 B	25-04-1979
		AT 669376 A	15-09-1978
		AU 496976 B	16-11-1978
		AU 1727776 A	09-03-1978
		BE 845965 A	08-03-1977
		BR 7605547 A	09-08-1977
		CA 1078537 A	27-05-1980
		CH 602851 A	15-08-1978
		CS 197279 B	30-04-1980
		DD 126528 A	20-07-1977
		DK 401276 A, B,	11-03-1977
		FR 2323739 A	08-04-1977
		GB 1513518 A	07-06-1978
		HK 13679 A	23-03-1979
		JP 1058972 C	25-08-1981
		JP 52033943 A	15-03-1977
		JP 55050502 B	18-12-1980
		NL 7606453 A, B,	14-03-1977
		SE 430698 B	05-12-1983
		SE 7609981 A	11-03-1977
		US 4139575 A	13-02-1979
		US 4230606 A	28-10-1980
		ZA 7605455 A	31-08-1977